

⑫ 公開特許公報(A) 平2-18728

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)1月23日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26
G 11 B 7/26

B 8120-5D

8120-5D
7265-2H

B 41 M 5/26

V

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-168202

⑰ 出 願 昭63(1988)7月6日

⑱ 発 明 者 伊 藤 彰 勇 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 森 久 子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 畠 山 秋 仁 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 水 池 真 由 美 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 田 村 徹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 栗 野 重 孝 外 1 名

明 細 書

1、発明の名称

光記録媒体およびその製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) 酸素透過率が $0.01\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下である透明基板上に設けられた記録光の波長領域に吸収を有する有機色素からなる記録膜と、前記記録膜上に設けられた金属からなる反射膜とからなる光記録媒体。
- (2) 記録膜と反射膜の間に緩衝層が設けられたことを特徴とする請求項(1)記載の光記録媒体。
- (3) 透明基板がアクリル樹脂製であることを特徴とする請求項(1)、(2)のいずれかに記載の光記録媒体。
- (4) 透明基板が光学ガラス製であることを特徴とする請求項(1)、(2)のいずれかに記載の光記録媒体。
- (5) 有機色素がシアニン色素であることを特徴とする請求項(1)、(2)のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 酸素透過率が $0.01\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下である透明基板上に、記録光の波長領域に吸収を有する有機色素からなる記録膜を形成する第1の工程と、記録光によって記録膜に所望の情報を記録する第2の工程と、金属からなる反射膜を形成する第3の工程とからなる光記録媒体の製造方法。

(7) 第1の工程に引き続いて第2の工程を行ない、最後に第3の工程を行なうことを特徴とする請求項(6)記載の光記録媒体の製造方法。

(8) 第1の工程に引き続いて第3の工程を行ない、最後に第2の工程を行なうことを特徴とする請求項(6)記載の光記録媒体の製造方法。

(9) 第1の工程と第3の工程の間に、緩衝層を形成する工程を行なうことを特徴とする請求項(8)記載の光記録媒体の製造方法。

(10) 透明基板がアクリル樹脂製であることを特徴とする請求項(6)～(9)のいずれかに記載の光記録媒体の製造方法。

(11) 透明基板が光学ガラス製であることを特徴と

する請求項(6)~(9)のいずれかに記載の光記録媒体の製造方法。

02 有機色素がシアニン色素であることを特徴とする請求項(6)~(9)のいずれかに記載の光記録媒体の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は書き込み可能な光記録媒体、およびその製造方法に関するものである。

従来の技術

光記録媒体、中でも光ディスクは近年目覚ましい発展を遂げつつあり、市場の拡大に伴い多種多様な目的、用途に利用されることが予想されている。一般に光ディスクは、再生専用型ディスク(例えばコンパクトディスク、以後CDと称する)と書き込み可能なディスクの二種類に大きく分類される。後者の中で、追記型光ディスクは、当初Te系材料を中心とした種々の無機系記録膜を用いたディスクが開発され、実用化された。これに伴い、有機系材料、特に有機色素を記録膜として用いた

光ディスクの検討も盛んに行なわれており、一部実用化されている。

一般に、有機色素を用いた追記型光ディスクには、次の様な特徴がある。

- ①製膜法としてスピンコート法が適用でき、真空系にする必要がないため、非常に簡便な設備で済むなど製膜工程での大幅な低コスト化が図れる。
- ②酸化を受けにくく、腐蝕もされにくい。
- ③熱伝導率が小さく、ビットエッジがシャープである。
- ④毒性が少ない。

発明が解決しようとする課題

有機色素を記録膜とした光ディスクには、前述したような長所がある反面、金属系記録膜に比較して薄膜の反射率が低い、製膜時に用いる溶媒によってプラスチック製基板が侵される、明確なしきい値をもたず、再生光あるいは環境光に対して熱的にあるいは光学的に劣化しやすいという課題があった。

本発明はこれら課題の中で、耐光性が悪い(再生光あるいは環境光による膜の劣化)という課題

および反射率が低いという課題を解決するものである。

課題を解決するための手段

酸素透過率が $0.01\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下である透明基板上に設けられた記録光の波長領域に吸収を有する有機色素からなる記録膜と、前記記録膜上に設けられた金属からなる反射膜とからなる光記録媒体およびその製造方法により、前記課題を解決することができる。

作用

有機色素からなる記録膜が退色するメカニズムはかなり複雑であるが、一重項酸素による光酸化反応によって引き起こされることも大きな要因である。従って、酸素が記録膜に接触することを抑えれば、退色反応の進行を防ぐことができる。本発明は、有機色素からなる記録膜の両面を酸素透過率の小さい物質で構成することによって、退色を引き起こす原因である酸素が光記録媒体内に侵入していき、記録膜と接触することを抑えることができるため、耐光性を良くすることが可能とな

る。

また、有機色素の溶融あるいは分解、昇華などによって形成されるビットあるいはバブルの上に、金属からなる反射膜が設けられた構造となっているため、ビット部あるいはバブル部での反射率が金属によって高められる。

実施例

以下本発明の一実施例の光記録媒体およびその製造方法について、図面を参照しながら説明する。

第1図、第2図は本発明になる光記録媒体の主な製造工程の概要を示す図である。第1図に示すように、第1の工程として、片面にトラッキングサーボのための溝15が形成されている透明基板2の溝15のある面上に記録光に対して吸収性のある有機色素層1を形成する。この透明基板2は、酸素透過率が $0.01\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下である必要がある。酸素透過率がこの値以上であると、後の具体例で示すように、記録膜が環境光によって劣化してしまい、光記録媒体としての性能を保てなくなる。なお、酸素透過率はASTM D1438

に従って測定する。またこの透明基板2は、記録光および再生光の波長域で吸収のないものが好ましい。このような特性をもつ基板材料として、光学ガラスやアクリル樹脂を用いる。

また、トラッキングサーボのための溝15を形成させるには光硬化性樹脂を用いる方法や、スタンパーを用いて射出成形により形成させるなど通常の方法を用いることができる。

本発明において使用される有機色素層1としては、記録光の波長域で分光吸収特性を有し、集光された記録光によって穿孔ビット列が形成されるような材料を用いることが必要である。種々の有機色素もしくは色素を透明樹脂に分散させたものが使用できるが、中でも反射率が比較的高いシアニン色素が適している。

有機色素層1を透明基板2上に形成する方法としては、スピコート法が最適であるが、ディップなどの方法によっても作成できる。なお、色素層塗布の前に透明基板2の耐溶剤性を高めるために基板上に薄い保護層を形成しておくことも可能

には透明プラスチックが用いられる。

さらに、反射膜5の保護のためこの層上に保護層を塗布することが好ましい。保護層としては熱硬化型樹脂や光硬化型樹脂が一般に用いられる。

第3図には、本発明になる光記録媒体の再生時の様子を示しているが、再生光は、再生用レンズ系21aにより透明基板2を通して有機色素層1上のビット部に集光され、記録された情報を読みだすことができる。なお、再生光の波長は記録光の波長と同一であってもよいし異なってもよい。

以下、具体的な実施例について述べる。

(実施例1)

厚さが1.2mmで片面に深さ0.08μ、幅0.8μのトラッキングサーボ用溝15が1.6μピッチでスパイラル状に形成されたアクリル樹脂製成形基板2を準備し、溝を有する面上に30nmの膜厚で有機シリコン樹脂からなる保護層を形成した後、第4図に示す分光特性を有するシアニン色素のクロホルム溶液を1000rpmでスピコート

である。

透明基板2上に有機色素層1を形成させた後、第2の工程として、トラッキングサーボ用溝15を利用してトラッキングサーボをかけながら、記録光を透明基板2を通して有機色素層1上に記録用レンズ系21にて集光させ、所定の位置に外部の情報源からの信号を記録し、ビット11を形成する(第2図)。有機色素層1に情報を記録した後、第3の工程として金属からなる反射膜5を形成する。反射膜は、アルミニウム、金、銀等の高反射率の金属を真空蒸着あるいはスパッタすることによって形成することができる。

ここで第2の工程である情報記録工程と、第3の工程である反射膜の形成工程とは、その実施順序を入れ替えても良い。その場合、有機色素層の上に直接反射膜を形成させることも可能であるが、記録時に発生する分解ガス等をバブル形成にうまく利用するために、色素層と反射膜の間に緩衝層を設けることが好ましい。緩衝層としては、記録光および再生光に対して透明であればよく、一般

して有機色素層1を形成した。この色素層の膜厚をエリブソメータで測定したところ100nmであった。またこのアクリル樹脂製基板の酸素透過率は0.005g/ml・24hr・atmであった。次いで、記録用レーザー光として波長が830nmの半導体レーザーを搭載したデッキを用いてトラッキングサーボをかけながら、レーザーパワー6mw、線速度1.3m/sの記録条件で有機色素層1にデジタル音楽信号および500kHzの単一信号を記録した。次いで有機色素層1上に100nmの厚さにアルミニウムを真空蒸着し、最後に反射膜の上に光硬化型樹脂を塗布した後、紫外線を照射して保護層を形成し光ディスクを得た。

完成された光ディスクの電気特性を前記デッキにて測定した。再生レーザーパワーは0.4mWとした。その結果C/N比は55dBであった。また、分光光度計にてこの光ディスクの反射率を測定したところ22%であった。さらに、完成された光ディスクをCDプレーヤSL-EP3(松下電器産業製)にて再生した。通常のCDを再生する場

合よりもRF信号のゲインを大きくした状態に調整すると、音声が生じた。

この光ディスクにキセノンアークランプを用いて露光し、退色劣化を促進する試験を試みたが、500時間露光後においても記録膜は殆ど変化しなかった。初期と同様に電気特性と反射率を測定した結果、C/N比は53dB、反射率は24%であった。また、上記のCDプレーヤにて再生したところ、音声が生じた。

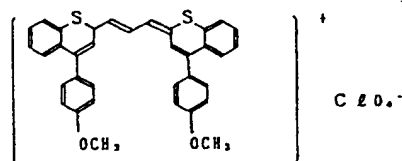
(実施例2)

実施例1においてアクリル樹脂製成形基板の代わりに、光硬化性樹脂によってトラッキングサーボ用溝を形成した光学ガラス製透明基板を用いた他は全く同一の材料、工程によって光ディスクを得た。光学ガラス製透明基板の酸素透過率は0であった。完成された光ディスクについて実施例1と同様に、初期での特性値を測定した結果、反射率は24%、C/N比は56dBであり、実施例1のCDプレーヤで再生したところ、音声が生じた。また、実施例1と同様に、キセノンアーク

ランプを用いて露光し、退色劣化を促進する試験を試みたが、500時間露光後においても記録膜は殆ど変化しなかった。初期と同様に電気特性と反射率を測定した結果、C/N比は56dB、反射率は26%であった。また、上記のCDプレーヤにて再生したところ、音声が生じた。

(実施例3)

色素層として下記構造式で示される色素を用いた他は実施例1と同一の方法、工程で光ディスクを得た。完成された光ディスクについて実施例1と同様に、初期での特性値を測定した結果、反射率は19%、C/N比は53dBであり、実施例1のCDプレーヤで再生したところ、音声が生じた。また、実施例1と同様に、キセノンアークランプを用いて露光し、退色劣化を促進する試験を試みたが、500時間露光後においても記録膜は殆ど変化しなかった。初期と同様に電気特性と反射率を測定した結果、C/N比は52dB、反射率は20%であった。また、上記のCDプレーヤにて再生したところ、音声が生じた。



(実施例4)

厚さが1.2mmで片面に深さ0.08μ、幅0.8μのトラッキングサーボ用溝15が1.6μピッチでスパイラル状に形成されたアクリル樹脂製成形基板2を準備し、溝を有する面上に30nmの膜厚で有機シリコン樹脂からなる保護層を形成した後、第4図に示す分光特性を有するシアニン色素のクロロホルム溶液を1000rpmでスピコートして有機色素層1を形成した。この色素層の膜厚をエリブソメータで測定したところ100nmであった。次いで有機色素層1上に、ヒドロキシエチルセルロースの水溶液をスピコートして緩衝層を形成した後、100nmの厚さに金を真空蒸着した。その後、反射膜の上に光硬化型樹脂を塗布した後、紫外線を照射して保護層を形成し光デ

ィスクを得た。

記録用レーザー光として波長が830nmの半導体レーザーを搭載したデッキを用いてトラッキングサーボをかけながら、レーザーパワー12mW、線速度1.3m/sの記録条件で有機色素層1に500kHzの単一信号を記録した。

完成された光ディスクについて実施例1と同様に、初期での特性値を測定した結果、反射率は22%、C/N比は54dBであった。また、実施例1と同様に、キセノンアークランプを用いて露光し、退色劣化を促進する試験を試みたが、500時間露光後においても記録膜は殆ど変化しなかった。初期と同様に電気特性と反射率を測定した結果、C/N比は52dB、反射率は23%であった。

(比較例1)

実施例1においてアクリル樹脂製成形基板の代わりに、ポリカーボネート樹脂製成形基板を用いた他は全く同一の材料、工程によって光ディスクを得た。ポリカーボネート樹脂製成形基板の酸素透過率は0.1g/ml・24hr・atmであった。完成さ

れた光ディスクについて実施例1と同様に、初期での特性値を測定した結果、反射率は2.3%、C/N比は5.4dBであり、実施例1のCDプレーヤで再生したところ、音声は再生できた。しかし、実施例1と同様に、キセノンアークランプを用いて露光し、退色劣化を促進する試験を試みたところ、30時間暴露後において記録膜は殆ど退色してしまい、電気特性を測定しようとしたが、トラッキングがかからず、またRF信号の変調度はほぼ0になった。上記のCDプレーヤにて再生を試みたが全く再生できなかった。

(比較例2)

実施例1において反射膜であるアルミニウムを形成しない他は全く同一の材料、工程によって光ディスクを得た。完成された光ディスクについて実施例1と同様に、初期での特性値を測定した結果、反射率は1.3%、C/N比は5.0dBであった。しかし、実施例1と同様に、キセノンアークランプを用いて露光し、退色劣化を促進する試験を試みたところ、20時間暴露後において記録膜は殆

ど退色してしまい、電気特性を測定しようとしたが、トラッキングがかからず、またRF信号の変調度はほぼ0になった。

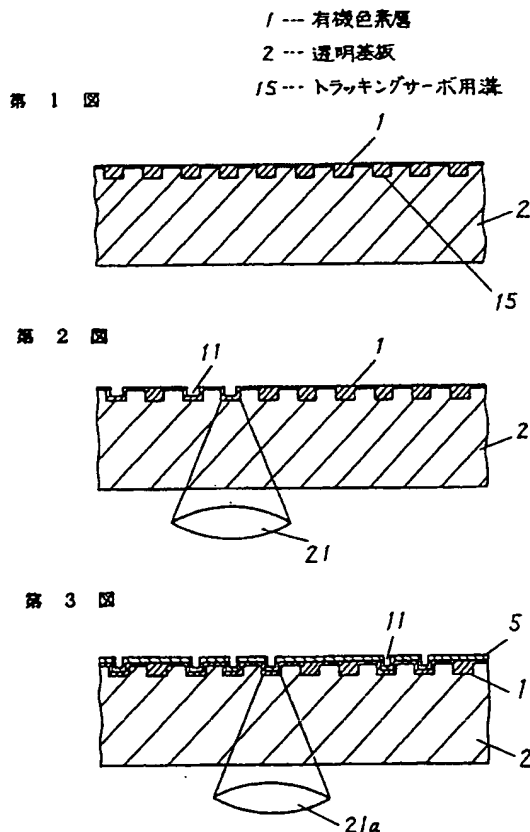
発明の効果

本発明によれば、有機色素からなる記録膜の両面を酸素透過率の小さい物質で構成することによって、色素の退色を抑えることができ、耐光性の優れた光記録媒体を提供できる効果がある。さらに、金属からなる反射膜を設けることで、反射率のより高い光記録媒体を提供できる効果もある。

4、図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明になる光記録媒体の主な製造工程の概要を示す断面図、第3図は本発明になる光記録媒体の再生時の様子を示す断面図、第4図はシアニン色素の分光透過率を表わすグラフである。

1……有機色素層、2……透明基板、5……反射膜、11……ビット、15……トラッキングサーボ用溝、21……記録用レンズ系、21a……再生用レンズ系。



第4図

